

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-136446

(43)Date of publication of application : 31.05.1996

(51)Int.Cl.

G01N 21/03
B01L 11/00
C08F210/02
C08F232/08
C08F255/00
C08G 61/08

(21)Application number : 06-279561

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 14.11.1994

(72)Inventor : HIROSE TOSHIYUKI
YAMAMOTO YOZO

(54) ANALYTICAL CELL MADE OUT OF RESIN IN CYCLIC OLEFIN SYSTEM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the analytical cell which is excellent in a light transmission factor, in a light transmission factor in the ultraviolet ray area in particular, and also excellent in chemical resistance by forming the analytical cell out of specified resin in a cyclic olefin system.

CONSTITUTION: As resin in a cyclic olefin system, at least one kind selected out of graft denatured products of polymers such as random copolymer of ethylene with cyclic olefin, ring opening polymer in a cyclic olefin system, and hydride of ring opening polymer, namely one out of these polymers is used by itself, or polymer combined with one another is used. Out of them, cyclic olefin random copolymer is preferably used. Resin in a cyclic olefin system is formed into a desired shape and size by means of a molding method appropriately selected out of injection molding, blow molding and the like, so that the analytical cell is thereby manufactured. The aforesaid analytical cell is excellent in a light transmission factor, in a light transmission factor in the ultraviolet ray area in particular, and also excellent in chemical resistance. Therefore, the analytical cell can be utilized as a replacement of a former glass made analytical cell.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-136446

(43) 公開日 平成8年(1996)5月31日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| G 0 1 N 21/03 | | Z | | |
| B 0 1 L 11/00 | | | | |
| C 0 8 F 210/02 | M J R | | | |
| 232/08 | M N V | | | |
| 255/00 | M Q G | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-279561

(22) 出願日 平成6年(1994)11月14日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 広 瀬 敏 行

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 山 本 陽 造

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系樹脂からなる分析セル

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、光線透過率特に紫外線領域の光線透過率に優れ、耐薬品性にも優れた環状オレフィン系樹脂から形成された分析セルを提供する。

【構成】 本発明に係る環状オレフィン系樹脂からなる分析セルは、特定の環状オレフィン系樹脂から形成されている。この環状オレフィン系樹脂 [A] は、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1] であることが好ましい。

1

2

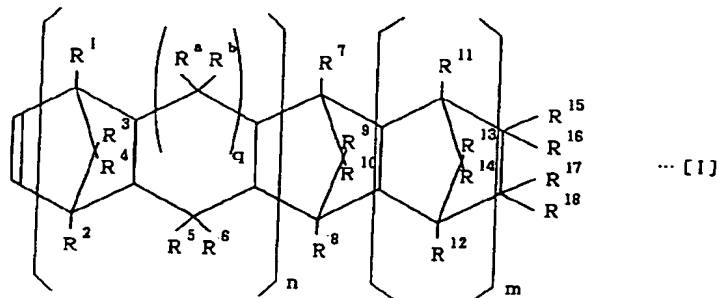
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の[A-1]、[A-2]、[A-3] および[A-4] から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成されていることを特徴とする環状オレフィン系樹脂からなる分析セル；

*

* [A-1] エチレンと下記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体；

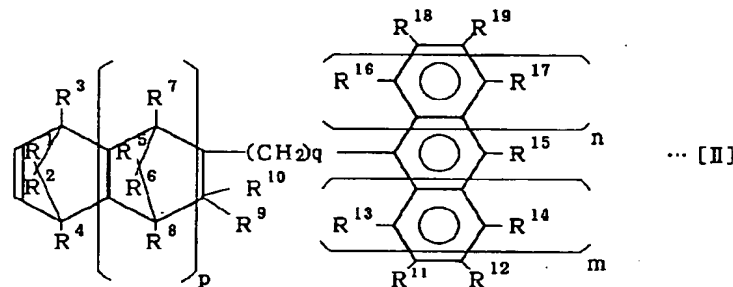
【化1】



(式 [I] 中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹ ~ R¹⁸ならびにR^aおよびR^bは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい炭化水素 20 基であり、R¹⁵ ~ R¹⁸は互いに結合して単環または多環※

※を形成していてもよく、かつ該単環または多環は二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

【化2】



(式 [II] 中、pおよびqは0または正の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、R¹ ~ R¹⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基またはアルコキシ基であり、R⁹ またはR¹⁰が結合している炭素原子と、R¹³が結合している炭素原子またはR¹¹が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、またn=m=0のときR¹⁵とR¹²またはR¹⁵とR¹⁹とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

[A-2] 上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体

[A-3] 上記開環重合体または共重合体[A-2]の水素化物、および

[A-4] 上記[A-1]、[A-2] または[A-3] のグラフト変性物。

【請求項2】 前記環状オレフィン系樹脂 [A] が、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体[A-1] であるこ

とを特徴とする請求項1に記載の分析セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、分析セルに関し、さらに詳しくは光線透過率特に紫外線領域の光線透過率に優れ、耐薬品性にも優れた環状オレフィン系樹脂から形成された分析セルに関する。

40 【0002】

【発明の技術的背景】 紫外線分光分析器などに用いられる分析セルは、優れた光線透過率特に紫外線領域の光線透過率とともに耐薬品性も要求される。このため従来より分析セル材料としてはガラスが用いられている。近年、この分析セル材料として、ガラスから、比重が軽く、廃棄が容易な透明樹脂への代替が検討されている。

【0003】 このような分析セルを形成しうる従来公知の透明樹脂としては、たとえばポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレートなどが挙げられるが、これらの樹脂はいずれも光線透過

率特に紫外線領域の光線透過率に劣るか、あるいは酸、アルカリなどに対する耐性に劣るという問題点がある。このため光線透過率特に紫外線領域の光線透過率に優れるとともに耐薬品性にも優れ、ガラス製分析セルに代替しうような透明樹脂製分析セルの出現が望まれていた。

【0004】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、光線透過率特に紫外線領域の光線透過率に優れ、耐薬品性にも優れた環状オレフィン系樹脂から形成された分析セルを提供することを目的とし*

*ている。

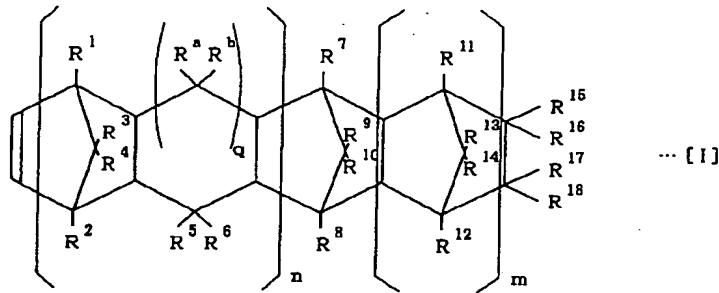
【0005】

【発明の概要】本発明に係る環状オレフィン系樹脂からなる分析セルは、下記の[A-1]、[A-2]、[A-3] および [A-4] から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成されていることを特徴としている。

【0006】[A-1] エチレンと下記式 [I] または [I'] で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体；

【0007】

【化3】

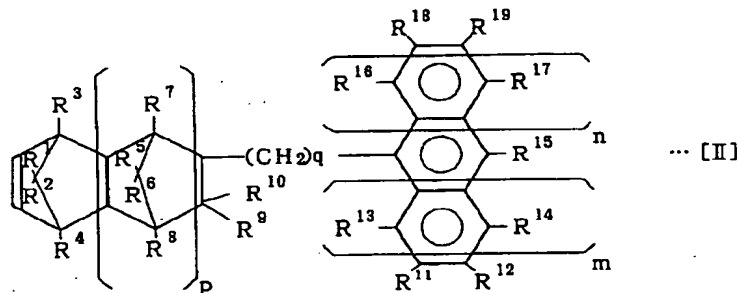


【0008】(式 [I] 中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R1～R18ならびにRaおよびRbは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基であり、R15～R18は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または※

※多環は二重結合を有していてもよく、またR15とR16とで、またはR17とR18とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

【0009】

【化4】



【0010】(式 [II] 中、pおよびqは0または正の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、R1～R19はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基またはアルコキシ基であり、R9またはR10が結合している炭素原子と、R13が結合している炭素原子またはR11が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、またn=m=0のときR15とR12またはR15とR19とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)、[A-2] 上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィ

ンの開環重合体または共重合体、[A-3] 上記開環重合体または共重合体[A-2]の水素化物、および[A-4] 上記[A-1]、[A-2] または[A-3] のグラフト変性物。

【0011】本発明では、上記の環状オレフィン系樹脂は、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体[A-1]であることが好ましい。

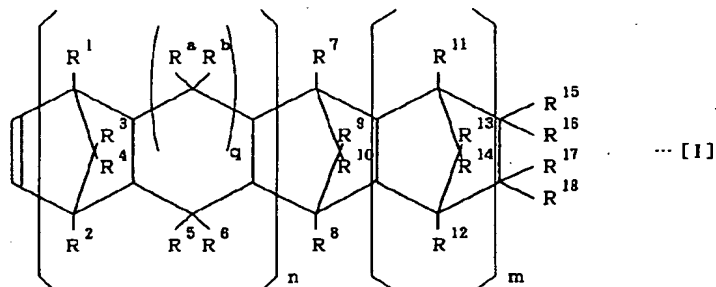
【0012】

【発明の具体的説明】本発明に係る分析セルは、特定の環状オレフィン系樹脂から形成されている。以下、まず本発明に係る分析セルを形成する環状オレフィン系樹脂について説明する。

【0013】本発明では、環状オレフィン系樹脂として、[A-1] エチレンと下記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、[A-2] 下記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、[A-3] 上記 [A-2] 開環重合体または共重合体の水素化物、および [A-4] 上記 [A-1]、[A-2] または [A-3] のグラフト変性物から選ばれる少なくとも1種が用いられる。

【0014】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂のサーマル・メカニカルアナライザーで測定される軟化温度 (TMA) は、0℃以上好ましくは10～200℃さらに好ましくは10～180℃あり、ガラス転移点 (Tg) は、-10℃～190℃好ましくは0～170℃であることが望ましい。

*



【0018】上記式 [I] 中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1である。なおqが1の場合には、Ra および Rb は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基であり、qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

【0019】R1～R18ならびにRa および Rb は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0020】また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル※

* 【0015】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂のX線回折法によって測定される結晶化度は、0～20%好ましくは0～2%であることが望ましい。また環状オレフィン系樹脂の135℃のデカリン中で測定される極限粘度 [η] は、0.05～1.0dl/g好ましくは0.3～2.0dl/gさらに好ましくは0.4～1.2dl/gであることが望ましい。

【0016】ここでまず本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂を形成する式 [I] または [II] で表される環状オレフィン環状オレフィンについて説明する。

環状オレフィン

【0017】

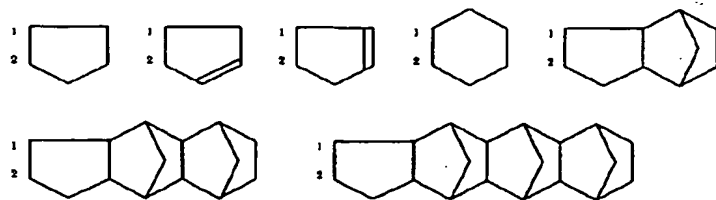
【化5】

※基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0021】これらの炭化水素基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに上記式 [I] において、R15～R18がそれぞれ結合して（互いに共同して）単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環は二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環を具体的に下記に例示する。

【0022】

【化6】



【0023】なお上記例示において、1または2の番号を賦した炭素原子は、式 [I] においてそれぞれR15 (R16) またはR17 (R18) が結合している炭素原子を表す。またR15とR16とで、またはR17とR18とでア

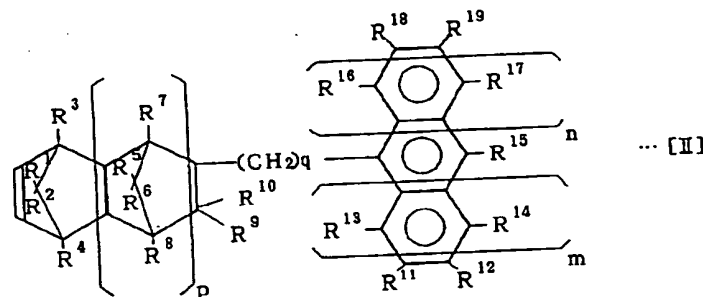
ルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2～20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピ

リデン基を挙げることができる。

【0024】

* 【化7】

*



【0025】式 [II] 中、p および q は 0 または正の整数であり、m および n は 0、1 または 2 である。また R1 ~ R19 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0026】ハロゲン原子は、上記式 [I] におけるハロゲン原子と同じ意味である。また炭化水素基としては、それぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3 ~ 15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基およびアララルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基およびフェニルエチル基などが挙げられる。

【0027】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などを挙げることができる。これらの炭化水素基およびアルコキシ基は、フッ素原

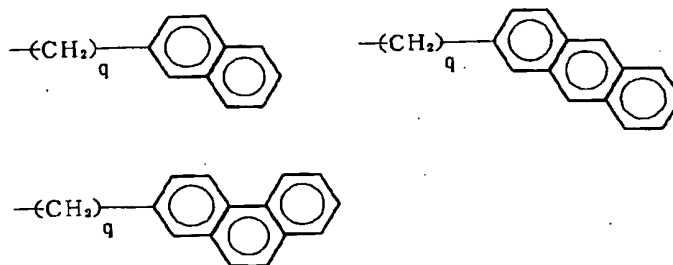
※子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されていてもよい。

【0028】ここで、R9 および R10 が結合している炭素原子と、R13 が結合している炭素原子または R11 が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、R9 および R13 で表される基が、または R10 および R11 で表される基が互いに共同して、メチレン基(-CH2-)、エチレン基(-CH2CH2-) またはプロピレン基(-CH2CH2CH2-) のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。

【0029】さらに、n=m=0 のとき、R15 と R12 または R15 と R19 とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環として、たとえば下記のような n=m=0 のとき R15 と R12 がさらに芳香族環を形成している基が挙げられる。

【0030】

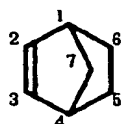
【化8】



【0031】ここで q は式 [II] における q と同じ意味である。上記のような式 [I] または [II] で示される環状オレフィンを、より具体的に下記に例示する。

【0032】

【化9】



示されるビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン (=ノルボルネン)、

【0033】(上記式中、1~7の数字は炭素の位置番号を示す。)およびこのビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテンに、炭化水素基が置換した誘導体。この炭化水素基としては、たとえば、5-メチル、5,6-ジメチル、1-メチル、5-エチル、5-n-ブチル、5-イソブチル、7-メチル、5-フェニル、5-メチル-5-フェニル、5-ベンジル、5-トリル、5-(エチルフェニル)、5-(イソプロピルフェニル)、5-(ピフェニル)、5-(β-ナフチル)、5-(α-ナフチル)、5-(アントラセニル)、5,6-ジフェニルなどが挙げられる。

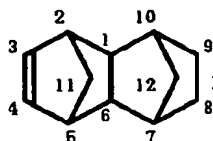
【0034】さらに他の誘導体として、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-

*テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどのビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン誘導体などが挙げられる。

【0035】トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン、2-メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン、5-メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体。

【0036】

【化10】

示されるテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、

【0037】(上記式中、1~12の数字は炭素の位置番号を示す。)およびこれに、炭化水素基が置換した誘導体。この炭化水素基としては、たとえば、8-メチル、8-エチル、8-プロピル、8-ブチル、8-イソブチル、8-ヘキシル、8-シクロヘキシル、8-ステアシル、5,10-ジメチル、2,10-ジメチル、8,9-ジメチル、8-エチル-9-メチル、11,12-ジメチル、2,7,9-トリメチル、2,7-ジメチル-9-エチル、9-イソブチル-2,7-ジメチル、9,11,12-トリメチル、9-エチル-11,12-ジメチル、9-イソブチル-1,12-ジメチル、5,8,9,10-テトラメチル、8-エチリデン、8-エチリデン-9-メチル、8-エチリデン-9-エチル、8-エチリデン-9-イソプロピル、8-エチリデン-9-ブチル、8-n-プロピリデン、8-n-プロピリデン-9-メチル、8-n-プロピリデン-9-エチル、8-n-プロピリデン-9-イソプロピル、8-n-プロピリデン-9-ブチル、8-イソプロピリデン、8-イソプロピリデン-9-メチル、8-イソプロピリデン-9-エチル、8-イソプロピリデン-9-イソプロピル、8-イソプロピリデン-9-ブチル、8-クロロ、8-ブロモ、8-フルオロ、8,9-ジクロロ、8-フェニル、8-メチル-8-フェニル、8-ベンジル、8-トリル、8-(エチルフェニル)、8-(イソプロピルフェニル)、8,9-ジフェニル、8-(ピフェニル)、8-(β-ナフチル)、8-(α-ナフチル)、8-(アントラセニル)、5,6-ジフェニルなどが挙げられる。

【0038】さらに他の誘導体として、(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)とシクロペンタジエンとの付加物などが挙げられる。ペンタシクロ [6.5.1.1

3,6,0²,7,0⁹,13] -4-ペンタデセン、およびその誘導体。

【0039】ペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5},1⁹,1²,0⁸,1³] -3-ペンタデセン、およびその誘導体。ペンタシクロ [6.5.1.1³,6,0²,7,0⁹,1³] -4,10-ペンタデカジエンなどのペンタシクロペンタデカジエン化合物。

【0040】ペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5},1⁹,1²,0⁸,1³] -3-ヘキサデセン、およびその誘導体。ペンタシクロ [6.6.1.1³,6,0²,7,0⁹,1⁴] -4-ヘキサデセン、およびその誘導体。

【0041】ヘキサシクロ [6.6.1.1³,6,1¹⁰,1³,0²,7,0⁹,1⁴] -4-ヘプタデセン、およびその誘導体。ヘプタシクロ [8.7.0.1²,9,1⁴,7,1¹¹,1⁷,0³,8,0¹²,1⁶] -5-エイコセン、およびその誘導体。

【0042】ヘプタシクロ [8.8.0.1²,9,1⁴,7,1¹¹,1⁸,0³,8,0¹²,1⁷] -5-ヘンエイコセン、およびその誘導体。オクタシクロ [8.8.0.1²,9,1⁴,7,1¹¹,1⁸,1¹³,1⁶,0³,8,0¹²,1⁷] -5-ドコセン、およびその誘導体。

【0043】ノナシクロ [10.9.1.1⁴,7,1¹³,2⁰,1¹⁵,1⁸,0²,1⁰,0³,8,0¹²,2¹,0¹⁴,1⁹] -5-ペンタコセン、およびその誘導体。ノナシクロ [10.10.1.1⁵,8,1¹⁴,2¹,1¹⁶,1⁹,0²,1¹,0⁴,9,0¹³,2²,0¹⁵,2⁰] -6-ヘキサコセン、およびその誘導体などが挙げられる。

【0044】なお一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィンの具体例を上記に示したが、これら化合物のより具体的な構造例としては、本出願人に係る特願平5-196475号当初明細書の段落番号 [003

2] ~ [0054] に示された環状オレフィンの構造例を使用することができる。

【0045】上記のような一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィンは、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【0046】これらの環状オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記のような式

[I] または [II] で表される環状オレフィンをを用いて、たとえば特開昭60-168708号、同61-120816号、同61-115912号、同61-115916号、同61-271308号、同61-272216号、同62-252406号および同62-252407号などの公報において本出願人が提案した方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

【0047】[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

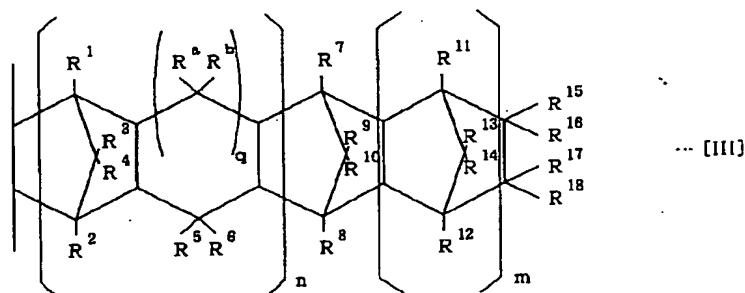
[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を通常は30~90モル%、好ましくは40~85モル%の量で、環状オ
レフィンから誘導される構成単位を通常は10~70モ*

*ル%、好ましくは15~60モル%の量で含有している。なおエチレン組成および環状オレフィン組成は、¹³C-NMRによって測定される。この[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから誘導される構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体を実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体が有機溶媒に溶解した際に、この溶液に不溶分が含まれていないことにより確認することができる。たとえば極限粘度[η]を測定する際に、この共重合体が135℃のデカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

【0048】本発明で用いられる[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式 [III] または [IV] で示される繰り返し単位を構成していると考えられる。

【0049】

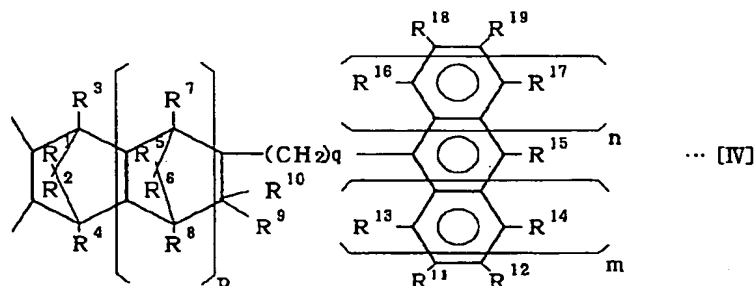
【化11】



【0050】式 [III] において、n、m、q、R¹ ~ R¹⁸ならびに R^a、R^b は式 [I] と同じ意味である。※

※【0051】

【化12】



【0052】式 [IV] において、n、m、p、qおよび R¹ ~ R¹⁹は式 [II] と同じ意味である。また本発明で用いられる[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位

を有していてもよい。

【0053】このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンを挙げることができ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-

メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数3~20の α -オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンおよびシクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類を挙げることができる。

【0054】これらの他のモノマーは、単独であるいは組み合わせて用いることができる。[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常は20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有されていてもよい。

【0055】本発明で用いられる[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと式[I]または[II]で表される環状オレフィンとを用いて上記公報に開示された製造方法により製造することができる。これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶媒中で行ない、触媒として該炭化水素溶媒に可溶性のパナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いて[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが好ましい。

【0056】また、この共重合反応では固体状IVB族メ*

*タロセン系触媒を用いることもできる。ここで固体状IVB族メタロセン系触媒とは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、必要により配合される有機アルミニウム化合物とからなる触媒である。ここでVI族の遷移金属としては、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、これらの遷移金属は少なくとも1個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有している。ここで、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子の例としてはアルキル基が置換していてもよいシクロペンタジエニル基またはインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フロオレニル基を挙げることができる。これらの基は、アルキレン基など他の基を介して結合していてもよい。また、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子以外の配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等である。

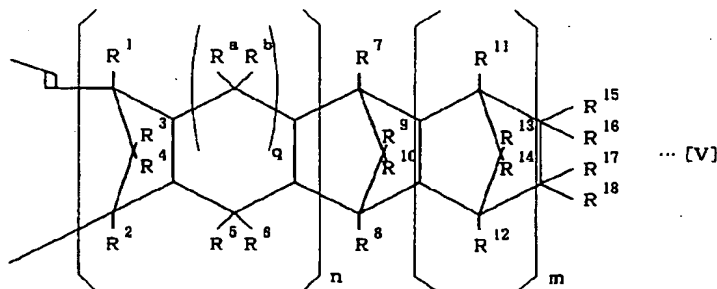
【0057】さらに有機アルミニウムオキシ化合物および有機アルミニウム化合物は、通常オレフィン系樹脂の製造に使用されるものを用いることができる。このような固体状IVB族メタロセン系触媒については、例えば特開昭61-221206号、同64-106号および特開平2-173112号公報等に記載されている。

【0058】[A-2] 環状オレフィンの開環重合体または共重合体

環状オレフィンの開環重合体または開環共重合体において、上記式[I]または[II]で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式[V]または[VI]で表される繰り返し単位を構成していると考えられる。

【0059】

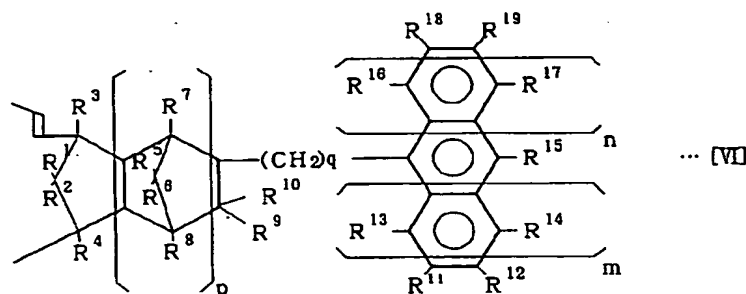
【化13】



【0060】式[V]において、n、m、qおよびR¹~R¹⁸ならびにR^a およびR^b は式[I]と同じ意味である。

【0061】

【化14】



【0062】式 [VI] において、n、m、p、qおよび R¹ ~ R¹⁹は式 [II] と同じ意味である。このような開環重合体または開環共重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができ、例えば、上記式 [I] で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。

【0063】このような開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウム 20 または白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウムまたはモリブテンなどから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物*

*物とからなる触媒を用いることができる。

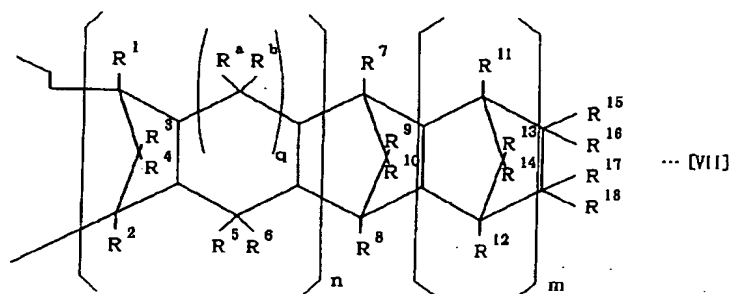
【0064】[A-3] 開環重合体または共重合体の水素化物

本発明で用いられる [A-3] 開環重合体または共重合体の水素化物は、上記のようにして得られる開環重合体または共重合体 [A-2] を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。

【0065】この [A-3] 開環重合体または共重合体の水素化物において、式 [I] または [II] で表される環状オレフィンのうち少なくとも一部は、下記式 [VII] または [VIII] で表される繰り返し単位を有していると考えられる。

【0066】

[化15]

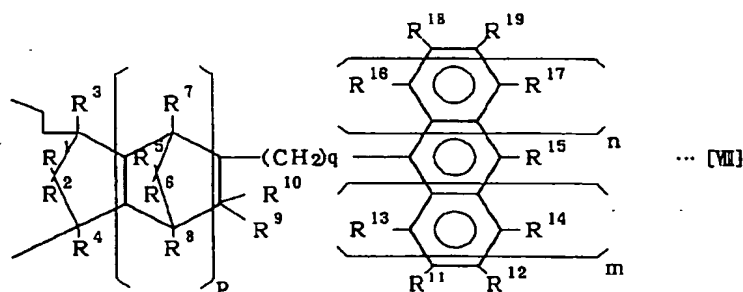


【0067】式 [VII] において、n、m、qおよび R¹ ~ R¹⁸ならびに R^a および R^b は式 [I] と同じ意味である。

※【0068】

[化16]

※



【0069】式 [VIII] において、n、m、p、q、R¹ ~ R¹⁹は式 [II] と同じ意味である。

【A-4】 グラフト変性物

環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、上記の [A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、[A-2] 環状オレフィンの開環重合体または共重合体、または [A-3] 開環重合体または共重合体の水素化物のグラフト変性物である。

【0070】この変性剤としては、通常不飽和カルボン酸類が用いられ、具体的に、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エンドシスービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸TM)などの不飽和カルボン酸、さらにこれら不飽和カルボン酸の誘導体たとえば不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸イミド、不飽和カルボン酸のエステル化合物などが挙げられる。

【0071】不飽和カルボン酸の誘導体としては、より具体的に、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、塩化マレニル、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレーエートなどが挙げられる。

【0072】これらの変性剤うちでも、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸および α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物たとえばマレイン酸、ナジック酸およびこれら酸の無水物が好ましく用いられる。これらの変性剤は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0073】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物における変性率は、通常10モル%以下であることが望ましい。このような環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、所望の変性率になるように環状オレフィン系樹脂に変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを混合することにより製造することもできる。

【0074】環状オレフィン系樹脂と変性剤とから環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物を得るには、従来公知のポリマーの変性方法を広く適用することができる。たとえば溶融状態にある環状オレフィン系樹脂に変性剤を添加してグラフト重合(反応)させる方法、あるいは環状オレフィン系樹脂の溶媒溶液に変性剤を添加してグラフト反応させる方法などによりグラフト変性物を得ることができる。

【0075】このようなグラフト反応は、通常60~350℃の温度で行われる。またグラフト反応は、有機過酸化物およびアゾ化合物などのラジカル開始剤の共存下に行うことができる。

【0076】また上記のような変性率の変性物は、環状オレフィン系樹脂と変性剤とのグラフト反応によって直接得ることができ、また環状オレフィン系樹脂と変性剤

とのグラフト反応によって予め高変性率の変性物を得た後、この変性物を未変性の環状オレフィン系樹脂で所望の変性率となるように希釈することによって得ることもできる。

【0077】本発明では、環状オレフィン系樹脂として、上記のような[A-1]、[A-2]、[A-3]および[A-4]のいずれかを単独で用いることができ、またこれらを組み合わせて用いることもできる。

【0078】これらのうち、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体[A-1]が好ましく用いられる。本発明では、上記のような環状オレフィン系樹脂から形成される層は、本発明の目的を損なわない範囲で、他の成分を含有していてもよく、たとえば添加剤、他の透明樹脂、衝撃強度を向上させるためのゴム成分(EPR、EPDM、SBS、SEBSなど)を含有していてもよい。

【0079】本発明では、上記のような環状オレフィン系樹脂から分析セルを製造するには、射出成形法、ブロー成形法などの方法を適宜選択して、所望の形状、大きさに成形することができる。

【0080】また本発明に係る環状オレフィン系樹脂からなる分析セルの形状は、特に限定されない。またたとえば矩形筒状に形成された分析セルの非光線透過側面は、表面エンボス加工されていてもよい。

【0081】このような本発明に係る環状オレフィン系樹脂からなる分析セルでは、特に限定されないが厚さ(樹脂)は、0.1~10mm好ましくは0.5~5mmであることが望ましい。

【0082】

【発明の効果】本発明に係る環状オレフィン系樹脂からなる分析セルは、光線透過率特に紫外線領域の光線透過率に優れるとともに、耐薬品性にも優れており、従来のガラス製分析セル代替品として利用することができる。

【0083】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0084】

【実施例1】MFR(260℃、2.16kgの条件下)が30g/10分であり、極限粘度 $[\eta]$ (135℃デカリン中)が0.60dl/gであり、TMA(サーマルメカニカルアナライザーで測定)が90℃であるエチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンとのランダム共重合体(以下ETCD-3という)を射出成形して、10×10×40mm、樹脂厚み1mmの分析セルを形成した。

【0085】得られた分析セルの横方向から300nm、340nmおよび400nmの光線を当てて、これら波長の光線透過率を測定した。結果を表1に示す。またこの分析セルについて耐薬品性試験を行なった。

【0086】耐薬品性は、表2に示す薬品に分析セルを

室温1ヶ月浸漬した後、外観により評価した。結果を表2に示す。

【0087】

【比較例1～4】ETCD-3に代えてポリスチレン(PS)、ポリカーボネート(PC)、塩化ビニル(PVC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)をそれぞれ

*それぞれ用い、実施例1と同様にして分析セルを得た。

【0088】各分析セルについて実施例1と同様に光線透過率を測定した結果を表1に示す。また実施例1と同様に耐薬品性を試験した結果を表2に示す。

【0089】

【表1】

表 1

| | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|----------|--------|------|------|------|------|
| 分析セルの素材 | ETCD-3 | PS | PC | PVC | PMMA |
| 光線透過率(%) | | | | | |
| 400nm | 90 | 85 | 80 | 70 | 80 |
| 340nm | 78 | 52 | 60 | 30 | 5 |
| 300nm | 45 | 5 | 23 | 0 | 2 |

【0090】

※ ※ 【表2】

表 2

| | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|--------------|--------|------|------|------|------|
| 分析セルの素材 | ETCD-3 | PS | PC | PVC | PMMA |
| 硫酸(60%aq.) | ○ | ○ | × | ○ | ○ |
| 塩酸(20%aq.) | ○ | ○ | × | ○ | ○ |
| 硝酸(30%aq.) | ○ | ○ | × | ○ | × |
| NaOH(30%aq.) | ○ | ○ | × | ○ | × |
| メタノール | ○ | × | × | ○ | × |
| アセトン | ○ | × | × | × | × |

○ : 外観変化なし

× : 曇、クラック、フクレ、溶解などの外観異常が認められる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08G 61/08

識別記号

NLG

庁内整理番号

FI

技術表示箇所